

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 L 63/10**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 5/35

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 19 380 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 19 380**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 19 380.6

⑬

Anmeldetag:

30. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

11. 11. 76

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

2. 5. 75 USA 574155

⑤④

Bezeichnung:

Polymerisierbare Harzmasse

⑦①

Anmelder:

The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;  
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦②

Erfinder:

Anderson, Thomas Franklin; Hartless, Arlington Lee; Lake Jackson,  
Tex. (V.St.A.)

**DT 26 19 380 A 1**

PATENTANWÄLTE     DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE  
                      DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER

---

2619380

8 MÜNCHEN 86, DEN  
POSTFACH 860820  
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

HtM/th

Case 17,692-F

THE DOW CHEMICAL COMPANY,  
Midland, Michigan 48640 / U.S.A.  
2030 Abbott Road

---

Polymerisierbare Harzmasse.

---

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Harzmasse, die ein in Endstellung ungesättigtes Vinylesterharz enthält.

Vinylesterharze zeigen, wenn sie mit Katalysatoren und Beschleunigern vermischt sind, relativ kurze Gelzeiten, womit die Zeit gemeint ist, die von der Zugabe des Katalysators bis zur Verfestigung des Harzes abläuft. Bei gewissen üblichen Beschleunigern, zum Beispiel N,N-Dimethylanilin, kann die Gelzeit zunehmen, wenn das Harz/Beschleuniger-System gelagert wird (was im folgenden als Gelzeitverschiebung bezeichnet wird). Solche Systeme sind nicht zu verarbeiten oder unpraktisch. Andere Beschleuniger, wie Kobaltnaphthenat, verkürzen die

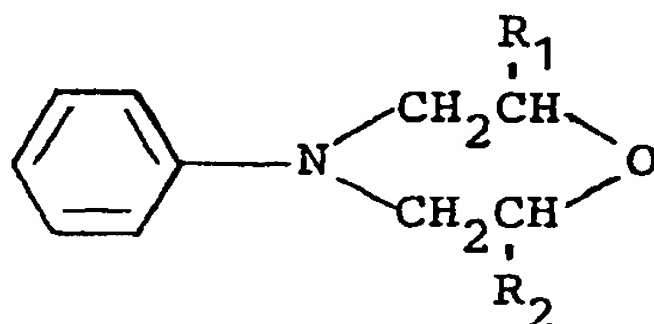
609846/0937

Lagerfähigkeit des Harzes, das heißt die Zeit, die abläuft, bis das Harz (ohne Zugabe eines Katalysators) sich zu verfestigen beginnt.

Es besteht daher ein Bedürfnis für einen Beschleuniger, der dem Vinylesterharz zugesetzt werden kann und der nicht zu einer Gelzeitverschiebung bei der Lagerung führt und gleichzeitig ein gut lagerfähiges Harz ergibt. Mit einem solchen Beschleuniger könnten bereits mit Beschleuniger versetzte Harze hergestellt und an Verarbeitungsstellen transportiert werden, wo die Zugabe und das Einmischen der Beschleuniger schwierig und möglicherweise mit Fehlern behaftet ist. Derzeit stellt N,N-Dimethylanilin einen der am häufigsten verwendeten Beschleuniger dar, der jedoch wegen der bei der Lagerung auftretenden Gelzeitverschiebung üblicherweise unmittelbar vor der Verwendung mit dem Harz und dies nur in Mengen vermischt wird, die gerade für die durchzuführende Arbeit ausreichen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, einen Beschleuniger und insbesondere eine polymerisierbare Harzmasse zu schaffen, die ein in Endstellung ungesättigtes Vinylesterharz und einen Beschleuniger enthält und das nicht an einer Gelzeitverschiebung leidet und dennoch eine gute Lagerfähigkeit besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine polymerisierbare Harzmasse gelöst, die ein in Endstellung ungesättigtes Vinylesterharz enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Beschleuniger eine N-Phenylmorpholinverbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Methylgruppen oder Äthylgruppen, bedeuten.

Harze, die diesen Beschleuniger enthalten, zeigen eine größere Lagerstabilität bei geringer oder keiner Verschiebung bzw. Verlängerung der Gelzeit und können ohne weiteres nach der Kombination mit einem Katalysator, wie Benzoylperoxid, ausgehärtet werden. Die Harzmassen besitzen in der Tat eine größere Lagerfähigkeit als die gleichen Harze ohne den Beschleuniger.

Die Vinylesterharze, die mit den Beschleunigern vereinigt werden, werden im allgemeinen durch Umsetzen einer äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, wie Methacrylsäure, in etwa äquivalenten Mengen mit einem Polyepoxid, das mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthält, und gegebenenfalls mit einem Dicarbonsäureanhydrid hergestellt. Das erhaltene Harze weist endständige, ungesättigte Vinylgruppen und im wesentlichen keine nichtumgesetzten Epoxidgruppen auf.

Typische Beschleuniger der obigen allgemeinen Formel umfassen N-Phenylmorpholin und gewisse N-Phenylmorpholinderivate, die niedrigmolekulare Alkylsubstituenten am Morpholinring tragen, beispielsweise 2,6-Dimethyl-N-phenylmorpholin. N-Phenylmorpholin ist jedoch ein bevorzugter Beschleuniger.

Die bereits mit Beschleuniger versetzten Harzmassen bereitet man durch Vermischen des Beschleunigers mit dem Harz. Im allgemeinen wird der Beschleuniger in einer Menge von 0,10 bis 1,2 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, angewandt. Man kann geringe Mengen üblicher Beschleuniger zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Beschleuniger verwenden.

Im allgemeinen werden die Vinylesterharze aus wirtschaftlichen Gründen und zur Erzielung der gewünschten Verarbeitungseigenschaften des Harzes, wie die Benetzbarkeit und die Viskosität, mit einem copolymerisierbaren Monomeren verdünnt. Typische Monomere dieser Art sind die alkenylaromatischen Monomeren, wie Styrol, Vinyltoluol, halogensubstituierte Styrole oder alkyl-

substituierte Styrole. Styrol ist bevorzugt und wird im allgemeinen dann eingesetzt, wenn die Vinylesterharze zur Herstellung von glasfaserverstärkten Gegenständen, wie Röhren, Behälter oder Rohrleitungen oder für Klebstoffe, Bindemittel oder Kitte eingesetzt werden. Für spezielle Zwecke kann man das Styrol jedoch teilweise oder vollständig durch andere Monomere, wie Vinyltoluol oder Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, die sowohl die Ester mit gesättigten Alkoholen als auch die Hydroxyalkylester einschließen, ersetzen. Die Monomeren können in irgendwelchen verträglichen Mengenverhältnissen vermischt werden, Im allgemeinen macht beispielsweise im Fall von Styrol das Monomere 20 bis 60 Gew.-% der Harz-Monomeren-Mischung aus. Man kann dem Harz auch modifizierende Mittel zusetzen. Diese Mittel schließen inerte Füllstoffe, wie Sand, Tone, Calciumcarbonat oder Titandioxid; verstärkende Fasern, insbesondere Glasfasern, Farbstoffe und Pigmente; und die Schlagfestigkeit modifizierende Materialien, wie Elastomere, ein. Die Harzmassen werden im allgemeinen durch Vermischen mit einem freie Radikale liefernden Katalysator gehärtet. Man verwendet eine Menge des Katalysators, die zu einer Verfestigung des Harzes ausreicht, die jedoch eine angemessene Verarbeitungszeit für den besonderen Anwendungszweck ermöglicht. Diese Menge erstreckt sich im allgemeinen von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%. Im Handel ist eine große Anzahl von geeigneten Katalysatoren erhältlich und gut bekannt. Benzoylperoxid ist ein besonders bevorzugter Katalysator. Üblicherweise wird das Benzoylperoxid in einer Menge von 3 bis 15 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil des Beschleunigers eingesetzt, was von der Art des eingesetzten Harzes und den angestrebten Bedingungen abhängt.

Die Vinylesterharze bereitet man durch Umsetzen einer ungesättigten Monocarbonsäure mit einem Polyepoxid in etwa äquivalenten Mengen, das heißt Mengen, die etwa eine Säuregruppe pro Polyepoxidgruppe ergeben. Die Herstellung der Vinylesterharze, für die Reaktion eingesetzte Katalysatoren, nützliche copolymerisierbare Monomere und dergleichen sind in vielen Patentschriften beschrieben. Typisch für diese Patentschriften

ist die US-PS 3 377 406, in der gewisse Onium-Katalysatoren beschrieben sind, die zur Herstellung der Vinylesterharze eingesetzt werden können, und in der auch umfangreiche Angaben in Bezug auf die Art der Polyepoxide, der ungesättigten Säuren etc. gemacht sind. Weitere Patentschriften, die den entsprechenden Stand der Technik repräsentieren, sind die US-Patentschriften 3 179 623, 3 301 743 und 3 256 226.

Kurz gesagt, kann man irgendwelche der bekannten Polyepoxide, einschließlich die Glycidylpolyäther von mehrwertigen Phenolen und mehrwertigen Alkoholen, und Epoxynovolake, verwenden. Bevorzugte Polyepoxide sind die Harze auf Bisphenol-Grundlage und Epoxy-Novolake, die Epoxid-Äquivalentgewichte von 150 bis 1000 besitzen. Geeignete ungesättigte Säuren sind Acrylsäure und Methacrylsäure und die substituierten Derivate davon, wie Zimtsäure. Geeignet sind auch die Dicarbonsäurehalbester von Hydroxyalkylacrylaten, die in der US-PS 3 367 992 beschrieben sind.

Unter die Definition der Vinylesterharze fallen auch die modifizierten Harze, bei denen das Harz einer Nachbehandlung mit einem Dicarbonsäureanhydrid zur Bildung seitenständiger Halbesterguppen unterworfen worden ist. Harze dieser Art sind in der US-PS 3 564 074 beschrieben. Die Harze können auch durch Umsetzen mit Isocyanaten, anderen Anhydriden und anderen Reagenzien, die mit den bei der Säure/Epoxid-Reaktion gebildeten Hydroxylgruppen reagieren, modifiziert werden. Diese Modifizierungen schließen eine Reaktion mit bis zu allen in dem Vinylesterharz vorhandenen Hydroxylgruppen ein.

Die lange Lagerfähigkeit der mit Beschleunigern versetzten Vinylesterharze ermöglicht die Aushärtung der Harze in den Herstellungsbetrieben oder an der Verarbeitungsstelle durch einfaches Zugabe des Katalysators. Die bereits mit Beschleuniger versetzten Harze können als Kitte und Klebstoffe, zur Herstellung von Beschichtungen, als Vergußmassen, zur Herstellung von



Auskleidungen, als Klebharze und als Harze zur Herstellung von Schichtstoffen eingesetzt werden. Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiele 1 bis 3

Durch Umsetzen von 16,6 Gewichtsteilen Methacrylsäure mit 21 Gewichtsteilen eines Polyepoxids auf der Grundlage von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 186 bis 192 und 59,8 Gewichtsteilen eines Polyepoxids auf der Grundlage von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 475 bis 575 bereitet man ein Vinylesterharz. Das Harz wird dann mit 2,6 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid einer weiteren Umsetzung unterworfen. Dann wird das Harz mit 45 Gew.-% Styrol verdünnt (Harz A).

Man bereitet ein weiteres Vinylesterharz durch Umsetzen von 32,4 Gewichtsteilen Methacrylsäure mit 17,8 Gewichtsteilen eines Polyepoxids auf der Grundlage von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 186 bis 192 und 49,8 Gewichtsteilen eines Epoxynovolaks mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 bis 182. Dieses Harz wird ebenfalls mit 45 Gew.-% Styrol vermischt (Harz B).

Bei dem Harz C handelt es sich um eine Mischung aus gleichen Gewichtsteilen des Harzes A und des Harzes B.

Die Harze A, B und C werden dann jeweils mit 0,7 Gew.-% N-Phenylmorpholin als Beschleuniger vermischt. Die mit dem Beschleuniger vermischten Harze werden dann bei etwa 23°C gelagert und es werden periodisch Proben genommen, um die Gelzeit zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Gelzeit einer gegebenen Harz-Beschleuniger-Probe vermischt man einen Gewichtsteil des entsprechenden Harz-Beschleuniger-Systems mit 4 Gewichtsteilen Sand (Füllstoff), der 1,25 Gew.-% pulverförmiges Benzoylperoxid und etwa 0,4 Gew.-% eines thixotropen Mittels auf Asbestgrundlage enthält. Somit

enthält jede Probe 0,7 Gew.-% N-Phenylmorpholin und etwa 5 Gew.-% Benzoylperoxid, bezogen auf das Gewicht des Harzes. Die Probe wird periodisch gerührt zur Bestimmung des Zeitpunkts, nach dem die pastenartige Mischung nicht mehr fließt, das heißt des Zeitpunkts, bei dem mit dem Rührer gebildete Erhebungen nicht mehr in die Mischung eingemischt werden können. Die Zeit, die von der Sand/Katalysator-Zugabe bis zu dem Zeitpunkt abläuft, zu dem das Harz nicht mehr fließt, wird als Gelzeit bezeichnet. Die Gelzeit wird zu Beginn und dann nach 3 Monaten, nach 6 Monaten und nach 10 1/2 Monaten der Lagerung ermittelt. In der folgenden Tabelle I sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle I

Gelzeit (Minuten)

Beispiel	Harz	Anfängliche Gelzeit *	nach 3 Monaten	nach 6 Monaten	nach 10 1/2 Monaten
1	A	20-30	30	31	30
2	B	20-30	25	29	21
3	C	20-30	27	28	29

\* Die genaue Gelzeit für die Anfangsproben wurde nicht ermittelt. Eine Überprüfung nach 20 Minuten zeigt, daß die Mischung noch nicht begonnen hat, sich zu verfestigen. Nach 30 Minuten hat die Harzmischung jedoch den Punkt überschritten, bei dem kein Fließen mehr möglich ist.



Weiterhin werden die Proben der Harz/Beschleuniger-Systeme visuell vor der Zugabe des Katalysators untersucht. Selbst nach 10 1/2 Monaten sind die Proben im wesentlichen fluid und zeigen nur eine geringe Menge eines Gels am Boden des Behälters. Weitere Untersuchungen zeigten, daß das Harz B ohne Zugabe des Beschleunigers eine normale Lagerfähigkeit von etwa 3 Monaten besitzt. Durch die Anwendung von Dimethylanilin oder Kobaltnaphthenat als Beschleuniger wird jedoch die wirksame Lagerfähigkeit auf etwa 2 Monate verkürzt.

#### Vergleichsbeispiel

Zu Vergleichszwecken hinsichtlich der Gelzeitverschiebung wird das in Beispiel 1 beschriebene Harz A mit Dimethylanilin als Beschleuniger versetzt. Das Harz/Beschleuniger-System wird mit dem gleichen Katalysator, nämlich Benzoylperoxid, vermischt. Als Oberflächentrocknungsmittel werden 0,2 Gew.-% Kobaltnaphthenat zugesetzt. Obwohl Kobaltnaphthenat für gewisse Systeme ein Beschleuniger ist, zeigt es in diesem besonderen System eine vernachlässigbare Wirkung auf die Gelzeit oder die Gelzeitverschiebung.

Wegen der Unterschiede der Aktivität werden solche Mengen von Benzoylperoxid und Dimethylanilin verwendet, daß man ein Harzsystem erhält, das dem Harzsystem des Beispiels 1 funktionell äquivalent ist. Das Harz A wird mit 0,05 Gew.-% Dimethylanilin vermischt. Die anfängliche Gelzeit und die Gelzeit nach 1 Woche, 3 Wochen und 1 Monat der Lagerung werden dann durch Zugabe von 1,5 Gew.-% Benzoylperoxid bestimmt. Die folgende Tabelle II faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle II

#### Gelzeit (Minuten)

Vergleichs- beispiel	Anfangs- gelzeit	nach 1 Woche	nach 3 Wochen	nach 1 Monat
	46	50	100	128

2619380

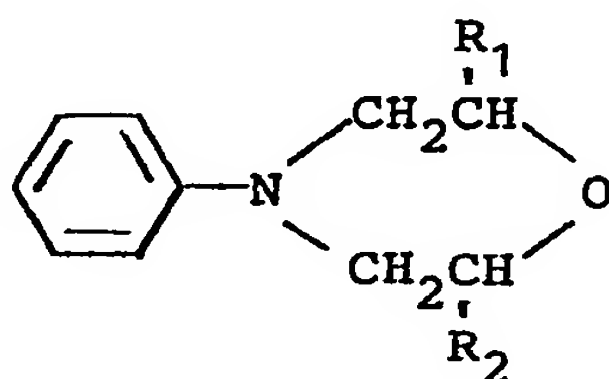
- 9 -

Es ist festzuhalten, daß die Gelzeit nach lediglich 3 Wochen bereits erheblich zugenommen hat. Diese Verschiebung kann durch die Zugabe von größeren Mengen Dimethylanilin, zum Beispiel 0,15 bis 0,20 Gew.-% klein gehalten werden. Das Harzsystem, das diese relativ großen Mengen von Dimethylanilin enthält, läßt jedoch bei anderen notwendigen Eigenschaften nach, wie der Verarbeitungszeit und der ausreichenden Härtung des Harzes.

609846/0937

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Polymerisierbare Harzmasse, enthaltend ein in Endstellung ungesättigtes Vinylesterharz, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß sie als Beschleuniger eine N-Phenylmorpholinverbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Harzmasse nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß der Beschleuniger in einer Menge von 0,10 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylesterharzes, enthalten ist.
3. Harzmasse nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie zusätzlich ein oder mehrere copolymerisierbare Monomere enthält.
4. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie als Vinylesterharz das Reaktionsprodukt eines Polyepoxids mit einer äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und gegebenenfalls einem Dicarbonsäureanhydrid enthält.